

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 35 12 196 A 1

⑤ Int. Cl. 4:  
C23C 14/34

⑳ Aktenzeichen: P 35 12 196.3  
㉑ Anmeldetag: 3. 4. 85  
㉒ Offenlegungstag: 16. 10. 86

Behördenzientum

DE 35 12 196 A 1

㉑ Anmelder:  
Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH; Hartmann &  
Braun AG, 6000 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:  
Senske, Wilhelm, Dr., 6236 Eschborn, DE; Marschall,  
Norbert, Dr.; Herkert, Roland, 6000 Frankfurt, DE;  
Winter, Harald, 6234 Hattersheim, DE; Fabinski,  
Walter, 6239 Kriftel, DE; Jezdinski, Rudolf, 6000  
Frankfurt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Verfahren zum Aufbringen dünner Schichten auf einem Substrat

Bei einem Verfahren zum Aufbringen dünner Schichten auf einem Substrat mittels Hochfrequenzerstäubung wird ein Teil der Hochfrequenzleistung auf das Substrat übertragen und die Hochfrequenzentladung in einer Argon-Wasserstoff-Atmosphäre betrieben.

DE 35 12 196 A 1

L i c e n t i a  
Patent-Verwaltungs-GmbH  
Theodor-Stern-Kai 1  
6000 Frankfurt/Main 70

Hartmann & Braun AG  
Gräfstr. 97  
6000 Frankfurt/Main 90

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen dünner Schichten auf einem Substrat mittels Hochfrequenzzerstäubung, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Hochfrequenzleistung auf das Substrat übertragen und die Hochfrequenzentladung in einer Argon-Wasserstoff-Atmosphäre betrieben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein nichtlötbares Metall und als Schicht ein lötbare Metall verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein IR-transparentes Material und als Schicht ein Metall verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein Kunststoff und als Schicht ein Metall verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Argonatmosphäre mit einem Anteil von 5 bis 20 % Wasserstoff verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffanteil etwa 10 % beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht mit einer Dicke von 0,1 bis 10 µm aufgebracht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff PTFE oder Polyimid verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe gefüllt  
sind.

5 10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe mit Glas-  
fasern und/oder Metallen gefüllt sind.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10,  
dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht aus Nickel-  
Chrom, Kupfer, Silber oder Gold aufgebracht wird.

10 12. Verfahren nach Anspruch 3,  
gekennzeichnet durch die Verwendung eines Substrats aus  
Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ), Bariumfluorid ( $\text{BaF}_2$ ) oder  
Saphir.

Verfahren zum Aufbringen dünner Schichten auf einem  
Substrat

- Bei der Herstellung dünner Schichten auf einem Substrat ist die Haftfestigkeit dieser Schichten von hervorragender Bedeutung. Während durch thermisches Aufdampfen der Schichten bisher nur relativ schlechte Ergebnisse erzielt werden konnten, läßt sich bei Anwendung der Kathodenzerstäubung eine verbesserte Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat erzielen. Die Kathodenzerstäubung kann mittels einer Gleichspannungs-Entladung oder einer Hochfrequenz-Entladung durchgeführt werden.
- Im Gegensatz zu der Gleichspannungs-Entladung läßt sich die Hochfrequenz-Zerstäubung zum Zerstäuben fast sämtlicher Materialien, und zwar unabhängig von ihrer Leitfähigkeit, einsetzen. Ferner kann die Hochfrequenz-Zerstäubung gegenüber der Gleichspannungs-Zerstäubung mit niedrigeren und variablen Drücken durchgeführt werden, so daß die auf das Substrat auftreffenden Teilchen eine höhere kinetische Energie besitzen. Ferner beeinflussen Oxidschichten auf der Targetoberseite die Hochfrequenzentladung nicht.
- Es ist auch bereits bekannt, Metallschichten durch Kathodenzerstäubung auf einem Substrat abzuscheiden, indem zusätzlich zu der am Target liegenden Hochspannung eine kleine positive oder negative Vorspannung an das Substrat angelegt wird (RCA Rev. 29 (1968), 566 und J.Appl.Phys. 36 (1965), 237). Mit diesen Verfahren lassen sich hochreine, zusammenhängende Metallschichten

herstellen. Jedoch wird das Haftvermögen der Schichten auf ebenen Oberflächen, z.B. auf Glas, in unerwünschter Weise verschlechtert und die interne Verspannung des Metallfilms, die zu Rissen führen kann, vergrößert.

5 Beim Beschichten von isolierenden Substraten wird die Vorspannung an das Substrat über eine Hochfrequenzspannungsquelle angelegt. Dafür verwendet man in der Regel eine zweite, von der Spannungsversorgung des Targets getrennte Spannungsquelle.

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Aufbringen dünner Schichten auf einem Substrat mittels Hochfrequenzzerstäubung verfügbar zu machen, bei dem sich eine homogene und rißfreie Schicht mit hohem Haftvermögen auf dem Substrat herstellen läßt.

15 Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß ein Teil der Hochfrequenzleistung auf das Substrat übertragen und die Hochfrequenzentladung in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre betrieben wird.

20 Durch die Kombination der Hochfrequenzentladung mit Vorspannung und einer Argonatmosphäre mit einer Wasserstoffbeimengung werden bei sehr unterschiedlichen Materialien für das Substrat und die aufzubringende Schicht in überraschender Weise hervorragende Eigenschaften bezüglich der Haftfestigkeit zwischen Schicht und Substrat erzielt. Neben der Hochfrequenzentladung mit 25 Vorspannung, die reinigend und aktivierend auf die Substratoberfläche einwirkt, wird vermutlich durch die ätzende Wirkung des im Plasma sehr reaktiven Wasserstoffs die mangelnde Haftfestigkeit, wie sie bisher bei einer 30 Hochfrequenzentladung unter Vorspannung festgestellt wurde, wieder aufgehoben. Durch diese Einwirkung des Wasserstoffs werden offenbar lose gebundene Moleküle oder Bruchstücke von der Oberfläche entfernt, und nur die gut haftenden Bereiche können sich auf dem Substrat 35 halten.

Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen und werden zum Teil nachfolgend

näher erläutert.

Sehr gute Ergebnisse bezüglich Reißfreiheit und Haftfestigkeit wurden erzielt, wenn als Substrat ein nichtlötbares Metall und als Schicht ein lötbares Metall verwendet wird. Besonders überraschend ist, daß die auf-  
5 gebrachten Schichten ohne besondere Maßnahmen weichgelötet werden können. Durch punktuell oder ganzflächiges Löten mit anderen lötfähigen Metallen werden mechanisch hochbelastbare Verbindungen erzielt. Zum Löten  
10 nach der Beschichtung werden keine stark ätzenden Flußmittel mehr benötigt. Im Gegensatz zu dem bekannten Ultraschall-Löten können auch größere Flächen weichgelötet werden. Wie bereits erwähnt, können die abgeschiedenen Schichten, die sonst nur einer Hartlötung unter-  
15 worfen werden konnten, nunmehr weichgelötet werden, wobei diese Weichlötung bei wesentlich geringeren Temperaturen stattfindet. Durch die Verwendung von Masken können ohne Zwischenschritte auf strukturierte Metallschichten aufgebracht werden. Dadurch werden bei Tauchlötungen  
20 nur die mit lötbaren Metallschichten versehenen Bereiche verzinnt oder weiter verbunden. Auf den nicht beschichteten Bereichen haftet kein Lötzinn. Für die Targetspannung und die Substrat-Vorspannung ist nur eine einzige Hochfrequenz-Spannungsquelle erforderlich, wobei die  
25 Senderleistung zwischen Substrat und Target aufgeteilt wird. Als Beispiel für ein nicht lötbares Substrat sei hier auf Al-Mg-Legierungen verwiesen.

Materialien, die in einem Spektralbereich oberhalb von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  transparent sind, werden vielfach  
30 als Fenster in Kryostaten, Küvetten oder Infrarotdetektoren eingesetzt. Vorzugsweise handelt es sich hier um Materialien, die eine Transparenz von mindestens 80 % gewährleisten. Als Materialien für derartige Fenster kommen in erster Linie in Frage  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ed}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  
35  $\text{AgBr}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{BaF}_2$  oder Saphir. Bei den vorgenannten Anwendungen ist eine sehr feste und hermetisch dichte Verbindung zwischen dem Fenstermaterial und den in der

Regel metallischen Gehäusen erforderlich. Bisher wurden diese Verbindungen beispielsweise durch Verklebung oder mittels einer bekannten Glaslot-Technik hergestellt. Die bekannten Verbindungsarten bzw. Dichtungen haben jedoch erhebliche Nachteile. So läßt sich beispielsweise die Glaslot-Technik nur bei hohen Temperaturen anwenden, wobei die temperaturempfindlichen IR-Materialien leicht beschädigt werden. Bei einer Verbindung durch Verkleben treten Ausgasungen durch Diffusion an der Verbindungsstelle auf. Schließlich entspricht auch die Haftfestigkeit nicht den technischen Anforderungen.

Die vorgenannten Nachteile lassen sich durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Abscheidung einer metallischen Schicht auf ein Substrat aus einem IR-transparenten Material in überraschender Weise beheben. Für die Verbindung des metallisierten IR-Fenstermaterial mit einem metallischen Träger kann eine einfache Weichlottechnik angewandt werden, und wegen der rißfreien und homogenen abgeschiedenen Metallschicht ergibt sich eine hermetisch dichte, mechanisch hochbelastbare Verbindung. Die Beschichtung erfolgt bei niedrigen Temperaturen unter 200°C. Dadurch sind temperaturempfindliche Fenstermaterialien verwendbar. Eine reinigende Vorbehandlung, insbesondere unter Verwendung von hohen Temperaturen, ist nicht mehr erforderlich. Bei der Durchführung des Verfahrens wird auch hier die Hochfrequenzspannung aus einer einzigen Quelle bezogen, wobei die Senderleistung zwischen Substrat und Target aufgeteilt wird. Da die Verwendung von Lösungsmitteln oder Pasten entfällt, können die beschichteten Fenster sofort nach der Metallisierung weiterverarbeitet werden. Auch können durch Verwendung von Masken ohne Zwischenschritte strukturierte Metallschichten aufgebracht werden. Es lassen sich auch verschiedene Metallschichten nacheinander mit guter Haftung oder auch Passivierungsschichten herstellen, um die Metallisierung z.B. vor Degradation zu schützen und eine gute Lötbarkeit zu erhalten.

Schließlich läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren in hervorragender Weise auch zur metallischen Beschichtung eines Substrats aus Kunststoff heranziehen. Bei Kunststoffen, insbesondere Polytetrafluoräthylen (PTFE) und Polyimid, die sich durch hohe Temperaturfestigkeit auszeichnen, ist es nämlich äußerst schwierig, mechanisch feste Verbindungen mit anderen oder gleichen Materialien herzustellen. Die Anwendung des Lötverfahrens, insbesondere zur Herstellung einer Metall-Kunststoff-Verbindung, setzt voraus, daß eine haftfeste und lötfähige Metallschicht auf dem Kunststoff aufgebracht werden kann. Diese Forderungen werden bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die metallische Beschichtung eines der vorgenannten Kunststoffe erfüllt. Es werden homogene und rißfreie Metallschichten erhalten, die lötfähig sind und eine mechanisch hochbelastbare Verbindung gestatten. Zwischenfolien zur Haftvermittlung sind nicht erforderlich. Auch hier können durch die Verwendung von Masken ohne Zwischenschritte strukturierte Metallschichten aufgebracht werden. Während bei einer Klebung die durch die Plasmaeinwirkung reaktiv gemachte Oberfläche schnell altert und lichtempfindlich ist, so daß eine Verklebung nach der Vorbehandlung sehr schnell vorgenommen werden muß, sind die erfindungsgemäß niedergeschlagenen Metallschichten wesentlich beständiger und lassen sich auch zu einem späteren Zeitpunkt noch weiter verarbeiten.

Die drei vorgenannten Anwendungsfälle sollen nun anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden. Auf das ungeheizte Substrat wird in einer Gasatmosphäre aus Argon mit etwa 10 % Wasserstoff bei einer Vorspannung von 50 V und einem Druck von 9,5 mTorr eine etwa 0,2 µm dicke Nickelschicht mit einer Hochfrequenzleistung von 200 W aufgebracht. Die Vorspannung von 50 V ist der Mittelwert der am Substrat angelegten Hochfrequenzspannung.

Für den Fall, daß das Substrat aus PTFE besteht, konnte auf die Nickelschicht ein Draht weich aufgelötet



werden. Bei hoher Zugbelastung des Drahtes wurde die Zerreißfestigkeit des PTFE überschritten, so daß sich eine Oberflächenschicht ablöste, ohne daß die Weichlot-Verbindung beschädigt wurde.

- 5 Bei einer Abscheidung der Nickelschicht auf einem Substrat aus Al/Cr/Co/Fe-Legierung konnte die Schicht mit einem Draht unter Verwendung eines bei etwa 200°C schmelzenden Lots verbunden werden. Die erzielte Haftfestigkeit des Drahtes auf der beschichteten Metallscheibe gleicht
- 10 der Haftfestigkeit, wie sie bei der Auflötung des Drahtes auf ein lötbare Metall erreicht wird.

- Im Falle eines Substrats in Form einer Scheibe aus Calciumfluorid konnte das Fenster über die niedergeschlagene Nickelschicht in einen Messingzylinder weich ein-
- 15 gelötet werden. Bei einseitiger Druckbelastung wurde die Zerreißfestigkeit des Calciumfluorids überschritten, ohne daß sich die Verbindung zwischen Messing und Nickel löste.

BAD ORIGINAL

